

25.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月23日

REC'D 18 NOV 2004

出願番号
Application Number: 特願2003-177805

WIPO

PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-177805]

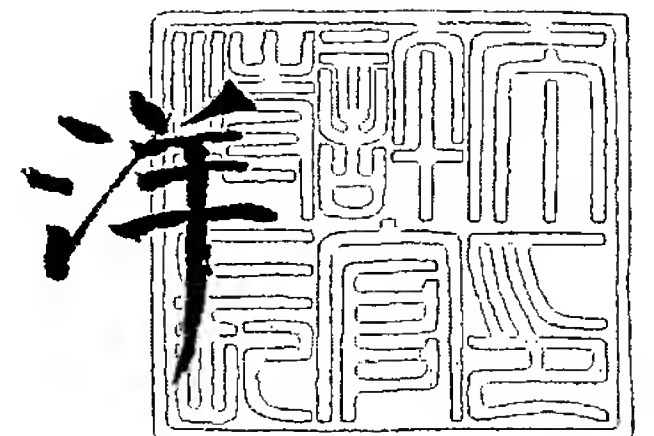
出願人
Applicant(s): 東レ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 26S02150-A

【提出日】 平成15年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J163/00
C09J161/14
H05K 3/28

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 山本 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 北村 友弘

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 077-533-8176

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

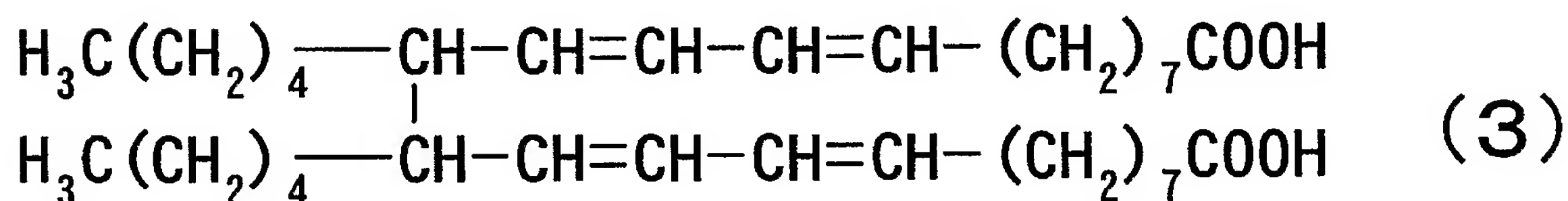
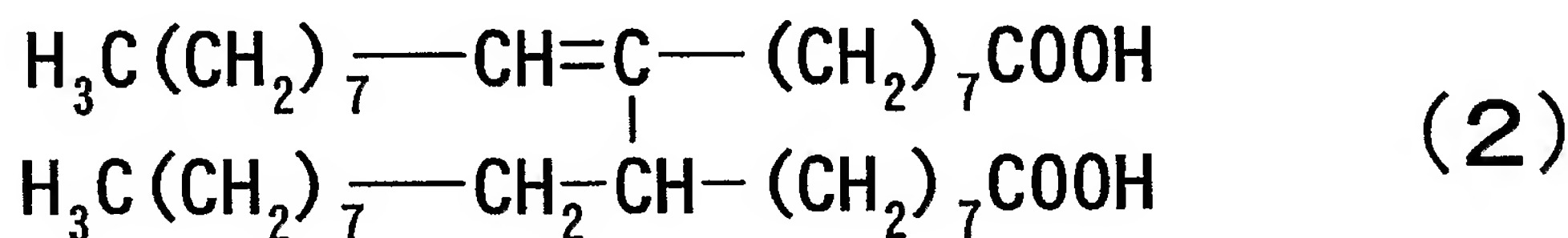
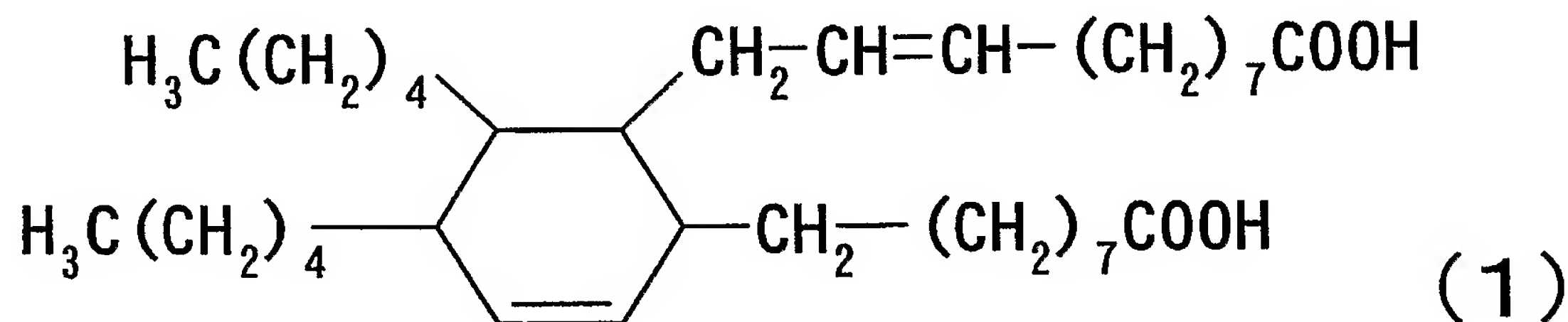
【発明の名称】 半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた接着剤シート及びカバーレイフィルム並びに銅張りポリイミドフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤、ダイマー酸変性エポキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 2】 ダイマー酸変性エポキシ樹脂が一般式 (1)、(2)、(3) から選ばれる少なくとも 1 つのダイマー酸を有する請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【化 1】



【請求項 3】 臭素化フェノキシ樹脂を有する請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 4】 硬化剤がジシアンジアミドである請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか記載の半導体装置用接着剤組成物を接着剤層とし、少なくとも 1 層の有機絶縁性フィルムを有する半導体装置用接着剤

シート。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 4 のいずれか記載の接着剤組成物を用いたカバーレイフィルム。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 4 のいずれか記載の接着剤層を介してポリイミドフィルムと銅箔とを接着してなる銅張りポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いたカバーレイフィルム及び接着剤シート並びに銅張りポリイミドフィルムに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

F P C（フレキシブルプリント配線板）は一般にベースフィルム（ポリイミドフィルムやポリエチレンテレフタレートフィルムなど）の片面又は両面に接着剤層を介して銅箔を設けた銅張りポリイミドフィルム（C C L）にリソグラフィ技術などを適用してパターン回路が形成され、この上に保護層となるカバーレイフィルムが張り付けられた構成のものである。

【 0 0 0 3 】

柔軟性に富み、優れた屈曲性能を有している F P C 材料は、H D D、C D、D V D、各種電子機器のヒンジ部等、可動部分の基板として好適である。近年、H D D のさらなる小型化（2. 5 インチ）に伴って、家庭用 V T R やゲーム機の画像記録部やデジタルカメラ、ポータブルオーディオ等携帯機器のデータ記録部、又は車載カーナビゲーション用のデータ記録部等さまざまなアプリケーションへの応用も進みつつある。

【 0 0 0 4 】

ところが、近年、携帯電話や小型電子機器の進化に伴って、F P C の高屈曲特性に対する要求は格段に厳しくなっている。特に、電子機器内の使用部品及び素子、C P U の高性能化に伴ってその発熱量が著しく増加し、機器内の平均温度が上昇する部位において高温環境下での高屈曲仕様が求められてきている。す

なわち、連続使用中のノートパソコンや車載用機器の使用環境温度は 8 0 ℃程度に達することもあり、これまでの常温使用を前提としていた F P C 材料では、上記使用環境温度にて接着剤層の軟化現象が現れ、貯蔵弾性率の低下によって屈曲特性が著しく悪化するためである。

【 0 0 0 5 】

このような可動部分に用いられる F P C の屈曲要求性能を達成するためには、屈曲時に金属銅箔上に蓄積される局所的な歪みを抑え、かつ銅箔内にもともと内在している内部亀裂の成長をいかに抑えるかが重要であるが、このような問題点の改善方法として、特定の高い弾性率を有する接着剤層により接着剤の軟化を抑え、高温環境下でも良好な屈曲特性が得られる高耐熱高屈曲 F P C 材料を提供する方法が提案されている（例えば特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、高温環境下で良好な屈曲特性を持たせるために、接着剤層の常温～ 1 0 0 ℃での弾性率を高くすると、常温での F P C 材料特性に悪影響を及ぼす傾向があった。すなわち接着剤層の靱性が損なわれ、F P C 材料における金属銅箔部分の接着力や半田耐熱性が低下したり、パターン回路形成後の銅張りポリイミドフィルム（C C L）の寸法変化率悪化やそりの問題が発生する等 F P C の柔軟性が損なわれる不具合が生じていた。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 9 8 2 4 3 号公報（4 7 ～ 4 8 段）

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

高温環境下で良好な屈曲特性を有し、常温領域での高接着力、高半田耐熱、高柔軟性を同時に満足し、さらに電気特性に優れた半導体装置用接着剤組成物を提供する。さらにそれを用いた接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを提供する。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤、ダイマー酸変性エポキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物である。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

本発明は、これまで両立することが難しかった高温高屈曲特性と F P C における銅箔の高接着力、高半田耐熱性、高柔軟性及び電気絶縁性のいずれにも優れた半導体装置用接着剤であり、それを達成できる。

【0 0 1 1】

本発明の接着剤組成物は、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂硬化剤、ダイマー酸変性エポキシ樹脂で構成する。

【0 0 1 2】

一般にフェノキシ樹脂とエポキシ樹脂、硬化剤が混合した接着剤組成物は、フェノキシ樹脂の架橋反応によって形成される柔軟構造の直鎖状高分子鎖の架橋物と、エポキシ樹脂の硬化反応によって形成される剛直構造の三次元硬化物とが適度に絡み合い、高温環境下での良好な F P C 屈曲特性の具現化に有効である。しかしながら、F P C 高温高屈曲特性の達成のため、接着剤層の T g を高くしても、F P C 材接着剤層の接着力の低下を抑え、そりの低減を図るためには、ダイマー酸変性エポキシ樹脂を用いることが好ましい。すなわち、ダイマー酸変性エポキシ樹脂は、硬化反応により接着剤組成物を形成する際に、ダイマー酸変性部分の構造的要因によって、可撓性を付与した硬化物を形成しやすく、接着剤層にエラストマー的な性質を付与することで銅箔や有機絶縁性フィルムと接着剤層との密着性を向上させることができる。さらには、ダイマー酸変性エポキシ樹脂の添加により、接着剤層中の柔軟成分が増加し、高 T g 接着剤層を用いても、良好な寸法変化率・そり特性を両立させることができる。また高 T g 接着剤層は熱衝撃にもろくなる傾向があるため、F P C 材料に必須特性である半田耐熱特性も劣化する傾向があるが、ダイマー酸変性エポキシ樹脂の添加により、良好な半田耐熱性を両立させることができる。

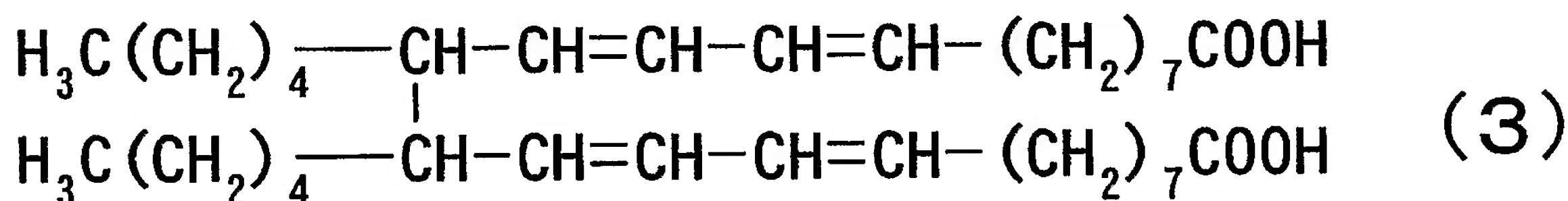
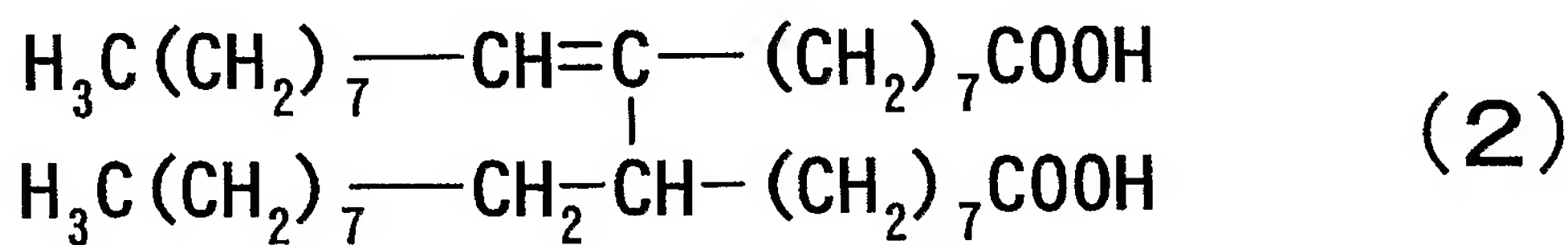
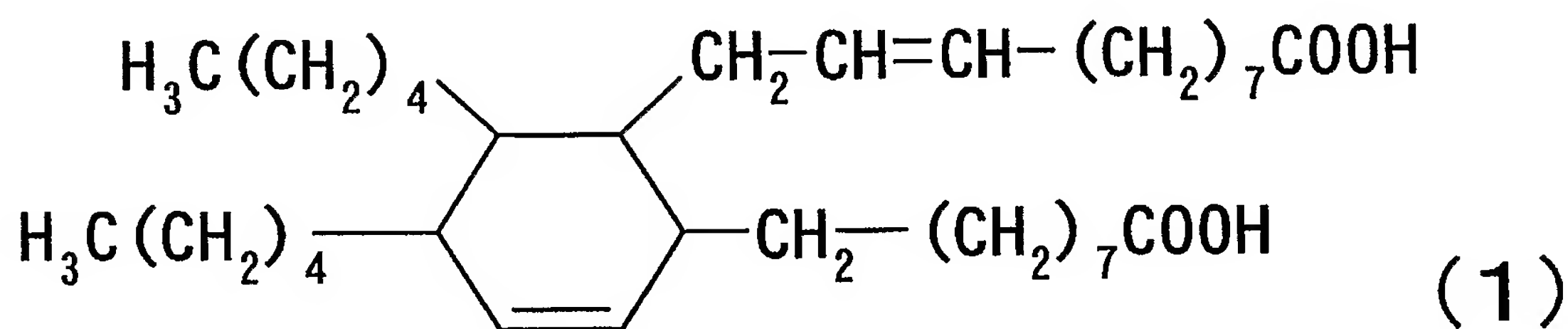
【0 0 1 3】

本発明に用いられるダイマー酸変性エポキシ樹脂は、F P C 接着剤層における

要求性能として、高 T_g 、高半田耐熱性、低寸法安定性、銅箔との高接着力性に加え、高い電気絶縁性をバランスよく達成する上で、一般式 (1)、(2)、(3) から選ばれる少なくとも 1 つのダイマー酸を有していることが好ましい。また、上記ダイマー酸変性エポキシ樹脂とは、ダイマー酸構造中の少なくとも一つのカルボキシル基と多官能エポキシ樹脂が反応したものをさす。

【0014】

【化2】



【0015】

また、ここで用いられるダイマー酸変性エポキシ樹脂は、全接着剤組成物 100 重量部あたり 2～30 重量部添加することが好ましく、2～25 重量部がより好ましい。30 重量部より多く添加すると硬化物の T_g が低下し、2 重量部未満であると半田耐熱性や寸法安定性が低下する。

【0016】

ここで使用されるエポキシ樹脂としては、エポキシ基を 2 個以上含むものであれば特に限定されないが、例えばビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、レゾルシノール、ジヒドロキナフタレン、ジシクロペンタジエンジフェノール等のジグリシジルエーテル、エポキシ化フェノールノボラック、エポ

キシ化クレゾールノボラック、エポキシ化トリスフェニロールメタン、エポキシ化テトラフェニロールエタン等の脂環式エポキシ樹脂、あるいはビフェノール型エポキシ樹脂あるいはノボラック型エポキシ樹脂とそれらすべての臭素化誘導体などが挙げられる。

【0017】

また、非ハロゲン難燃化を達成するためには、ハロゲンを含まないエポキシ樹脂、特に非臭素系エポキシ樹脂を選択することができ、例えばリンを含有するエポキシ樹脂等を使用することが出来る。その種類としては特に限定されるものではないが、例えば、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナン-10-オキシドやその誘導体と、1, 4-ベンゾキノン、1, 2-ベンゾキノン、トルキノン、1, 4-ナフトキノン等が反応して得られる化合物に、エポキシ樹脂を予め反応させたリン含有エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0018】

さらにエポキシ樹脂を含有した接着剤組成物の硬化後のガラス転移温度 (T_g) を高めるために、かさ高い置換基を有するエポキシ樹脂として、ビフェニル、ナフタレン骨格などの芳香環、またはそれらの縮合多環骨格を有するビスフェノール系エポキシ樹脂等を用いてもよい。

【0019】

また、本発明に用いられる硬化剤は特に限定するものではない。例えば、芳香族ポリアミンである3, 3'-5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-3, 3'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリアミノジフェニルスルホン等やフェノールノボラック樹脂などを更に用いても良い。また、硬化速度や接着剤膜の適度な柔軟性をコントロー

ルするため、ジシアンジアミド、酸無水物系などの公知の硬化剤を用いることもできる。また、T gが高い接着剤層の場合には、接着剤層の常温での貯蔵弾性率が高くなる傾向があり、F P C材料における銅箔との接着力が低下したり、銅張りポリイミドフィルム（C C L）にパターン回路を形成することによってそりやカールが発生するため、それらの問題を軽減するためには、接着性に優れ、柔軟構造を有するジシアンジアミドを用いることが好ましい。

【0 0 2 0】

また、本発明で使用するフェノキシ樹脂は、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、多核体を含まないビスフェノールFからなるビスフェノールF型フェノキシ樹脂、多核体を含有するビスフェノールFを用いたビスフェノールAとビスフェノールFの共重合体フェノキシ樹脂やそれらすべての臭素化誘導体、またはフェノール水酸基などのエポキシ樹脂と反応する2つ以上の官能基を有する化合物と上記フェノキシ樹脂をあらかじめ反応させた誘導体などを用いることができる。又、F P C材料に必要な難燃性能を付与し、かつ接着剤膜の屈曲性、接着性、柔軟性を良好とする上で、臭素化フェノキシ樹脂を用いることができる。臭素化フェノキシ樹脂のエポキシ当量は2 0 0 0以上が好ましい。2 0 0 0未満であると、接着剤膜に必要十分となる柔軟性を付与することができない。

【0 0 2 1】

また、ここで用いられるフェノキシ樹脂は、エポキシ樹脂1 0 0重量部あたり、1 0 0～5 0 0重量部含まれることが好ましく、1 0 0～3 0 0重量部がより好ましい。すなわち、5 0 0重量部より多く添加すると電気絶縁特性が低下する問題が生じ、1 0 0未満であると硬化後の接着剤組成物の柔軟性を達成することができない。

【0 0 2 2】

また、エポキシ樹脂、硬化剤、フェノキシ樹脂以外に、必要に応じてフェノール樹脂、硬化促進剤、エラストマーなどを添加してもよい。

【0 0 2 3】

たとえば、フェノール樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等の公知のフェノール樹脂がいずれも使用できる。たとえば、フ

エノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、p-フェニルフェノール等のアルキル置換フェノール、テルペン、ジシクロペンタジエン等の環状アルキル変性フェノール、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基等のヘテロ原子を含む官能基を有するもの、ナフタレン、アントラセン等の骨格を有するもの、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、レゾルシノール、ピロガロール等の多官能性フェノールメラミン変性又はトリアジン変性フェノール等の窒素含有フェノールからなる樹脂が挙げられる。

【0024】

また、硬化促進剤としては三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素のアミン錯体、2-アルキル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-アルキルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の有機酸、ジシアンジアミド等が挙げられ、これらを単独または2種以上混合して用いても良い。

【0025】

その他、エラストマー成分としては、アクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム（以下NBR-Cと称する）等の変性タイプを添加することができる。例えばNBR-Cの例として、アクリロニトリルとブタジエンを約10/90～50/50のモル比で共重合させた共重合ゴムの末端基をカルボキシル化したもの、あるいはアクリロニトリル、ブタジエンとアクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有重合性単量体の三元共重合ゴムなどが挙げられる。具体的なNBR-Cとしては、PNR-1H（日本合成ゴム（株）製）、“ニポール”1072J、“ニポール”DN612、“ニポール”DN631（以上日本ゼオン（株）製）、“ハイカー”CTBN（BFグッドリッチ社製）等があげられる。

【0026】

さらに上記成分以外に必要なに応じて微粒子状の無機粒子剤を添加できる。微粒子状の無機粒子剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物等の金属水酸化物や、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸

化チタン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、タルク等の金属酸化物、アルミニウム、金、銀、ニッケル、鉄、等の金属微粒子、あるいはカーボンプラック、ガラスが挙げられるが、特に難燃性の点で水酸化アルミニウムが好ましい。またこれらを単独または2種以上混合して用いても良い。微粒子状の無機粒子剤平均粒子径は透明性と分散安定性を考慮すると、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0027】

また、接着剤の特性を損なわない範囲で酸化防止剤、イオン捕捉剤、メラミン及びその誘導体、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドやその誘導体と、1, 4-ベンゾキノン、1, 2-ベンゾキノン、トルキノン、1, 4-ナフトキノン等が反応して得られる化合物や各種リン酸エステルなどのリン化合物、シリコーン系化合物等の有機、無機成分を添加することは何ら制限されるものではない。

【0028】

本発明の接着剤シートは、少なくとも1層の有機絶縁性フィルム層と少なくとも1層の上記接着剤層から構成されるが、本発明でいう絶縁性フィルムとは、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート等のプラスチックからなる厚さ $5 \sim 200 \mu\text{m}$ のフィルムであり、これらから選ばれる複数のフィルムを積層して用いても良い。また必要に応じて、加水分解、コロナ放電、低温プラズマ、物理的粗面化、易接着コーティング処理等の表面処理を施すことができる。

【0029】

また本発明の半導体装置用接着剤シートは、有機絶縁性フィルムが剥離可能な保護フィルム（離型フィルム）であってもよく、その材料は接着剤層及びそれを用いた接着剤シートの形態を損なうことなく剥離できれば特に限定されない。たとえばシリコーンあるいはフッ素化合物のコーティング処理を施したポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、およびこれらをラミネートした紙が挙げられる。その構成例は、例えば、剥離可能なポリエステル保護フィルム（ $12.5 \sim 150 \mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ）／剥離可能なポリエステル保

護フィルム（12.5～150 μm ）等が挙げられる。また、それぞれの保護フィルム層の接着剤層に対する剥離力を F_1 、 F_2 （ $F_1 > F_2$ ）としたとき、 $F_1 - F_2$ は好ましくは 5 N/m 以上、さらに好ましくは 10 N/m 以上が必要である。 $F_1 - F_2$ が 5 N/m より小さい場合は、剥離面がいずれの保護フィルム側になるか安定しないので、好ましくない。また、剥離力 F_1 、 F_2 はいずれも 1～200 N/m、好ましくは 3～150 N/m、さらに好ましくは 3～100 N/m である。1 N/m より小さい場合は保護フィルムの脱落が生じ、200 N/m を越えると剥離が困難になる。さらに保護フィルムは、加工時に視認性が良いように顔料による着色が施されていても良い。これにより、先に剥離する側の保護フィルムが簡便に認識できるため、誤使用を避けることができる。

【0030】

また本発明の半導体装置用接着剤シートとして、銅張りポリイミドフィルムに形成したパターン回路の保護層として使われるカバーレイフィルムやテープオートメーテッドボンディング（TAB）用接着剤付きテープが挙げられる。本発明のカバーレイフィルムの主な構成としては、ポリイミドフィルムまたはアラミドフィルム等の有機絶縁性フィルム（12.5～125 μm ）／接着剤層（5～50 μm ）／剥離可能な保護フィルム（12.5～125 μm ）等が挙げられる。

【0031】

本発明の、接着剤層を介して有機絶縁性フィルムと銅箔を張り合わせた銅張りポリイミドフィルムの主な構成は、例えば片面品：銅箔（9～35 μm ）／接着剤層（5～20 μm ）／ポリイミドフィルム（12.5～125 μm ）、両面品：銅箔（9～35 μm ）／接着剤層（5～20 μm ）／ポリイミドフィルム（12.5～125 μm ）／接着剤層（5～20 μm ）／銅箔（9～35 μm ）等が挙げられる。また銅箔とは、一般的に圧延銅箔、電解銅箔等を用いることができるが、銅張りポリイミドフィルム、フレキシブルプリント配線基板、FPC の屈曲特性をより安定させる上で、圧延銅箔が好適である。

【0032】

また、テープオートメーテッドボンディング（TAB）用接着剤付きテープ

は、剥離可能なポリエステル保護フィルム ($12.5 \sim 150 \mu\text{m}$) / 接着剤層 ($5 \sim 200 \mu\text{m}$) / 剥離可能なポリエステル保護フィルム ($12.5 \sim 150 \mu\text{m}$) 等を所定の規格幅 ($29.7 \sim 60.6 \text{mm}$) にスリットした接着剤シートを、幅 $35 \sim 70 \text{mm}$ の規格幅の絶縁性フィルムの中央部に $100 \sim 160^\circ\text{C}$ 、 10N/cm 、 5m/min の条件で熱ロールラミネートして作成されたもの等が例示される。

【0033】

次に、本発明の半導体装置用接着剤シート及び銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルム、テープオートメーテッドボンディング (TAB) 用接着剤付きテープの製造方法を例示して説明する。

【0034】

(1) 半導体装置用接着剤シートの作成：本発明の接着剤組成物を溶剤に溶解した塗料を、両面ともに離型処理を行ったポリエステルフィルム上に塗布、乾燥する。接着剤層の膜厚は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように塗布することが好ましい。乾燥条件は、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分である。溶剤は特に限定されないが、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族系、メチルエチルケトン、メチルエチルイソブチルケトン (MIBK) 等のケトン系、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド、Nメチルピロリジン等の非プロトン系極性溶剤単独あるいは混合物が好適である。

【0035】

塗工、乾燥した接着剤層上にさらに高い離型性を有するポリエステルあるいはポリオレフィン系の保護フィルムをラミネートして、本発明の接着剤シートを得る。さらに接着剤厚みを増す場合は、接着剤シートを複数回積層すればよく、場合によってはラミネート後に、例えば $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で $1 \sim 200$ 時間程度エージングして硬化度を調整してもよい。

【0036】

(2) 銅張りポリイミドフィルムの作成：MEK (メチルエチルケトン)、MIBK (メチルイソブチルケトン)、CB (クロロベンゼン)、BA (ベンジルアルコール) 等を溶媒とし、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤、硬化促進

剤、無機フィラー、難燃剤などを溶解して接着剤溶液を作成する。この接着剤をバーコータで、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 $10\ \mu\text{m}$ の乾燥厚さとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得る。その後、上記接着剤シートのポリエステルフィルムをはがして、 $1/200$ の圧延銅箔の非光沢面に 100°C 、 $2.7\ \text{MPa}$ でラミネートし、その後エアオーブン中で、 $150^\circ\text{C} \times 5$ 時間の加熱を行い、銅張りポリイミドフィルムを作成する。両面銅張りポリイミドフィルムを作成する場合は、上記のように片面接着剤シートを作成した後、反対側の面に再度同様に接着剤を塗布し、両面接着剤シートを作成し、その両面に銅箔をラミネートすることで作成することができる。

【0037】

（3）カバーレイフィルムの作成：（2）と同様の方法で調合した接着剤溶液を用いて、バーコータで、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 $30\ \mu\text{m}$ の乾燥厚さとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\ \mu$ のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得る。その後、接着剤の浸みだし量が適正になるように $50^\circ\text{C} \times 20 \sim 50$ 時間のエージングを施し、硬化度を調整することが一般的である。

【0038】

（4）テープオートメーティッドボンディング（TAB）用接着剤付きテープ
接着剤付きテープの作成：ポリイミド等の絶縁性フィルムに接着剤組成物溶液をコーティング法により塗工、乾燥した後所定の幅にスリットし、接着剤付きテープを得る。また、離型性を付与したポリエステルフィルム等の保護フィルム上に接着剤組成物溶液をコーティング法により塗工、乾燥した後、 $29.7 \sim 60.6\ \text{mm}$ の規格幅にスリットした接着剤付きテープを、幅 $35 \sim 70\ \text{mm}$ の規格幅の絶縁性フィルムの中央部に $100 \sim 160^\circ\text{C}$ 、 $10\ \text{N/cm}$ 、 $5\ \text{m/min}$ の条件で熱ロールラミネートする方法でTAB用接着剤付きテープ形状として用いても良い。

【0039】

本発明の半導体装置用接着剤シート、カバーレイフィルム、銅張りポリイミドフィルムの用途は、例えば銅張りポリイミドフィルム及びカバーレイフィルムからなるフレキシブルプリント回路基板だけでなく、それら複数のフレキシブルプリント回路基板を接着剤シートを用いた重ね合わせた多層銅張りポリイミドフィルム回路基板や、リジッド積層板とフレキシブルプリント回路基板を接着剤シート等を用いて積層し混合形態としたフレックスリジッド回路基板、さらにはTAB用基板、各種パッケージ用途（CSP、BGA）などに用いられる。尚、TAB用基板の製造方法及び一般的な半導体接続用回路基板の基板は以下の通りである。

【0040】

(5) TAB用基板の製造例

上記(4)の接着剤付きテープサンプルに $3 \sim 35 \mu\text{m}$ の電解または圧延銅箔を、 $110 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 $30\text{N}/\text{cm}$ 、 $1\text{m}/\text{min}$ の条件でラミネートする。必要に応じてエアオープン中で、 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 24$ 時間段階的加熱硬化処理を行ない、TAB用基板を作成する。この際に、銅箔張り合わせ前に接着剤付きテープサンプルにデバイス孔およびハンダボール孔を穿孔しても良い。

【0041】

(6) 半導体接続用回路基板の製造例

上記(2)、(5)で得られた銅張りポリイミドフィルム、TAB用基板の銅箔面に常法によりフォトリジスト膜形成、エッチング、レジスト剥離、電解金メッキ、ソルダーレジスト膜形成を行ない、半導体接続用回路基板を作成する。

【0042】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例の説明に入る前に銅張りポリイミドフィルム・カバーレイフィルムの評価用サンプル作成方法・各特性の評価方法について述べる。

(1) 各特性の評価方法

A. 剥離強度（ピール）

銅張ポリイミドフィルム及び $35\mu\text{m}$ の電解銅箔（日鉱グールド・フォイル（株）製、JTC銅箔）の光沢面に、 $160^{\circ}\text{C}\times 30\text{分}\times 4\text{MPa}$ の条件でプレスしたカバーレイ評価サンプルを用いて、JIS-C6481に準拠して行った。

【0043】

＜銅張ポリイミドフィルム＞

エッチングにより 2mm 幅の銅箔パターンを作成し、テンシロン（オリエンテック（株）製、UTM-11-5HR型）を用いて 2mm 幅の銅箔を 90° 方向に引き剥がした場合の強度を測定する（引張速度： 50mm/分 ）。

【0044】

＜カバーレイ評価用サンプル＞

ポリイミド表面に 2mm 幅の切れ込みを入れ、テンシロン（オリエンテック（株）製、UTM-11-5HR型）を用いて 2mm 幅のポリイミドを 90° 方向に引き剥がした場合の強度を測定する（引張速度： 50mm/分 ）。

【0045】

B. 半田耐熱性

JIS-C6481に準拠した方法で行なった。上記A. で作成した銅張ポリイミドフィルム及びカバーレイ評価サンプルを 20mm 角にカットし、 40°C 、 $90\%\text{RH}$ の雰囲気下で 24 時間調湿した後、すみやかに所定の温度の半田浴上に 30 秒間浮かべ、ポリイミドフィルムの膨れおよび剥がれのない最高温度を測定した。

【0046】

C. しゅう動屈曲特性

A. の方法で作成した銅張りポリイミドフィルムにJIS C6471で開示される耐屈曲試験試料のパターンを作製し、これにカバーレイフィルムを $160^{\circ}\text{C}\times 30\text{分}\times 4\text{MPa}$ でプレス接着し最終試験試料を作製した。これを用いて、FPC高速屈曲試験器（信越エンジニアリング（株）製）にて、振動数 1500cpm 、ストローク 20mm 、曲率 2.5mmR に設定し、カバーレイ面側を外側にして取り付けしたサンプルの、 80°C 各雰囲気温度下での抵抗値変化を測定し、抵抗が初期から 20% 以上に上昇する回数を屈曲回数とした。

【 0 0 4 7 】

D. そり

カバーレイ：150 mm角のカバーレイから離型フィルムを剥がした後、四隅が浮くようにして平板上に置き、平板からの最大距離を測定する。

【 0 0 4 8 】

銅張りポリイミド：150 mm角の片面銅張りポリイミドから銅箔を全面エッチングした後、150℃×1 h r オープンに投入後、四隅が浮くようにして平板上に置き、常温放置での平板からの最大距離を測定する。

【 0 0 4 9 】

実施例 1

臭素化ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂（東都化成（株）製、Y P B 4 0）、エポキシ樹脂（大日本インキ工業（株）製、エピクロン 8 3 0）、ジシアンジアミド（ジャパンエポキシレジン（株）製硬化剤、D I C Y 7）、イミダゾール系硬化促進剤（ジャパンエポキシレジン（株）製、E M I 2 4）及びダイマー酸変性エポキシ樹脂（大日本インキ工業（株）製、1 6 0 0 - 7 5 X）を表 1 の組成比（単位：固形分重量部）となるように加え、M I B K（メチルイソブチルケトン）または M E K（メチルエチルケトン）を加えて 0.5 P a・s 以下に調整した後、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作成した。この接着剤をバーコータで、厚さ 25 μ m のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 1 0 0 V - P）に約 10 μ m の乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で 5 分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 25 μ m のポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。その後、1/2 o z の圧延銅箔（日鉱グールド・フォイル（株）製、J T C 箔）の非光沢面を合わせるようにラミネートし、銅張りポリイミドフィルムを作成した。また同接着剤を用いて、バーコータで、厚さ 25 μ m のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 1 0 0 V - P）に約 30 μ m の乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で 5 分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 25 μ m のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。各特性を表 1 に示す。また高温高屈曲特性は上記銅張りポリイミドフィルムとカバーレイフィルムを組み合わせで作成した F P C サンプルを

用いて測定した。

【 0 0 5 0 】

実施例 2 ～ 5 および比較例 1 ～ 2

実施例 1 と同一の方法で、それぞれ表 1 に示した原料および組成比（単位：固
形分重量部）で調合した接着剤を用い銅張ポリイミドフィルム、カバーレイフイ
ルムを作成した。特性を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

表 1 の 2 ～ 5 の実施例及び比較例 1 ～ 2 から本発明により得られる銅張りポリ
イミドフィルム、カバーレイは、良好な高温屈曲特性を有しかつ高接着性、高半
田耐熱性、柔軟性、電気特性に優れていた。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
配合	エポキシ樹脂	20 (Eピクン830)	20 (Eピクン830)	20 (Ep834)	20 (Eピクン830)	20 (Eピクン830)	20 (Eピクン830)	20 (Eピクン830)
	フェノキシ樹脂	35 (YPB40)	22 (YPB40)	44 (YPB40)	64 (YPB40)	35 (YL6954BH30)	35 (YPB40)	40 (YPB40)
	変性樹脂	6 (1600-75X)	6 (1600-75X)	12 (1600-75X)	29 (1600-75X)	5 (1600-75X)	—	10 (PNR-1H)
	硬化剤	1.2 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1.2 (DICY7)	1 (DICY7)
	硬化促進剤	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)
特性	ピール (N/cm、25℃)	CCL	13	10	10	10	5	7
		CL	≥15	≥15	≥15	≥15	3	7
	半田耐熱性 (℃)	CCL	280	280	280	280	220	240
		CL	270	280	280	270	210	240
	そり(mm)	CCL	3	4	4	5	32	5
	電気絶縁特性(Ω)		1×10 ¹³	8×10 ¹²	2×10 ¹³	8×10 ¹²	1×10 ¹²	1×10 ¹¹
	屈曲回数 (×万回、80℃)		>5000	>5000	>5000	>5000	<2000	<1000

単位: 固形分濃度(重量部)

【 0 0 5 3 】

尚、表 1 において、

- (1) エピクロン 8 3 0 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)
- (2) E p 8 3 4 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)
- (3) Y L 6 9 5 4 B H 3 0 : ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)
- (4) Y P B 4 0 : 臭素化ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (東都化成 (株) 製)
- (5) 1 6 0 0 - 7 5 X : ダイマー酸変性エポキシ樹脂 (大日本インキ工業 (株) 製)
- (6) P N R - 1 H : カルボキシル化 N B R (日本合成ゴム (製))
- (7) D I C Y 7 : ジシアンジアミド (ジャパンエポキシレジン (株) 製)
- (8) E M I 2 4 : 2 エチル 4 メチルイミダゾール (ジャパンエポキシレジン (株) 製) 。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

高温環境下で良好な屈曲特性を有すると同時に、常温領域での高接着力、高半田耐熱、高柔軟性を同時に満足する半導体装置用接着剤組成物並びにそれを用いた接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温環境下で良好な屈曲特性を有すると同時に、常温領域での高接着力、高半田耐熱、高柔軟性及び電気絶縁性のいずれにも優れた半導体装置用接着剤組成物並びにそれを用いた接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイを提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤、ダイマー酸変性エポキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 7 7 8 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社